

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-71283

(P 2 0 0 3 - 7 1 2 8 3 A)

(43) 公開日 平成15年3月11日 (2003.3.11)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターコード (参考)
B01J 23/28		B01J 23/28	Z 4G069
C07C253/24		C07C253/24	4H006
255/08		255/08	4H039
// C07B 61/00	300	C07B 61/00	300

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全7頁)

(21) 出願番号	特願2001-269932 (P 2001-269932)	(71) 出願人	000000033 旭化成株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成13年9月6日 (2001.9.6)	(72) 発明者	加藤 高明 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内
		(72) 発明者	駒田 悟 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内
		(74) 代理人	100094709 弁理士 加々美 紀雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化またはアンモ酸化用触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 プロパンまたはイソブタンから気相接触酸化または気相接触アンモ酸化によって不飽和酸または不飽和二トリルを製造するための、目的物の選択率が高い触媒を提供すること。

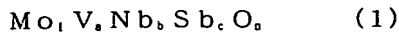
【解決手段】 下記の一般組成式 (1) で表される成分組成となるように原料を調合する工程において、Nb化合物、Sb化合物、ジカルボン酸化合物および過酸化水素から得られる混合液を、Nb及びSbの原料液の少なくとも一部として用いることを特徴とする酸化物触媒の製造方法。

$$\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Nb}_c\text{Sb}_d\text{O}_n \quad (1)$$

(式中、a、b、c、nはモリブデン1原子当たりの原子比を表し、aは $0.01 \leq a \leq 1$ 、bは $0.01 \leq b \leq 1$ 、cは $0.01 \leq c \leq 1$ 、aとcの比は $0.01 \leq a/c < 1$ そしてnは構成金属の原子価および原子比によって決まる数である。)

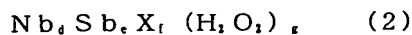
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応に用いる酸化物触媒の製造方法であって、下記の一般組成式(1)で表される成分組成となるように原料を調合する工程において、Nb化合物、Sb化合物、ジカルボン酸化合物および過酸化水素から得られる混合液を、Nb及びSbの原料液の少なくとも一部として用いることを特徴とする酸化物触媒の製造方法。



(式(1)中、a、b、c、nはモリブデン1原子当たりの原子比を表し、aは $0.01 \leq a \leq 1$ 、bは $0.01 \leq b \leq 1$ 、cは $0.01 \leq c \leq 1$ 、aとcの比は $0.01 \leq a/c < 1$ そしてnは構成金属の原子価および原子比によって決まる数である。)

【請求項2】 前記混合液に用いるNb、Sb、ジカルボン酸、過酸化水素のモル比が下記の一般組成式(2)で表されることを特徴とする請求項1に記載の酸化物触媒の製造方法。



(式(2)中、Xはジカルボン酸を表す。d、e、f、gはモリブデン1モル当たりのモル比を表し、dは $0 < d \leq b$ 、eは $0 < e < c$ 、dとeの比は $0 < e/d \leq 5$ 、dとfの比は $1 \leq f/d \leq 10$ 、dとgの比は $0.5 \leq g/d \leq 20$ 、により決まる数である。)

【請求項3】 前記Sb化合物が、Sb酸化物であることを特徴とする請求項1または2に記載の酸化物触媒の製造方法。

【請求項4】 前記ジカルボン酸がシュウ酸であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の酸化物触媒の製造方法。

【請求項5】 前記酸化物触媒が、前記一般組成式(1)で表される触媒構成元素酸化物とこれを担持するシリカとからなるものであって、該シリカの含有割合が、該触媒構成元素酸化物とシリカとの全重量に対し、 $\text{SiO}_2$ 換算で20～60wt%であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の酸化物触媒の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載の酸化物触媒の製造方法により製造したことを特徴とするプロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応に用いる酸化物触媒。

【請求項7】 プロパンまたはイソブタンを気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応させて、対応する不飽和酸または不飽和二トリルを製造する方法において、請求項6に記載の酸化物触媒を用いることを特徴とする不飽和酸または不飽和二トリルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロパンまたはイ

ソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応に用いる酸化物触媒の製造方法、酸化物触媒、および該酸化物触媒を用いる不飽和酸または不飽和二トリルの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、プロピレンまたはイソブチレンを気相接触酸化または気相接触アンモ酸化して、対応する不飽和カルボン酸または不飽和二トリルを製造する方法が良く知られているが、近年、プロピレンまたはイソブチレンに替えてプロパンまたはイソブタンを気相接触酸化または気相接触アンモ酸化することによって、対応する不飽和カルボン酸または不飽和二トリルを製造する方法が着目されており、種々の触媒製造方法および反応方法が提案されている。

【0003】 例えば、Mo-V-Nb-Sbを含む酸化物触媒の製造方法が、特開平9-157241号公報、特開平10-330343号公報、特開平10-28862号公報、特開平11-42434号公報、特開平11-43314号公報、特開平11-226408号公報、特開平10-57479号公報、特開2000-70714号公報、特開2000-143244号公報、特開2001-58827号公報、特開平11-253801号公報、特開2000-37623号公報などに開示されている。

【0004】 また、Mo-V-Sb-Nbを含むアクリル酸触媒の製造方法が、特開2000-354765号公報、特開2000-317309号公報、特開2000-254496号公報、特開2000-256257号公報、特開2000-246108号公報、特開2000-51693号公報、特開平11-285636号公報、特開平11-285637号公報、特開平10-230164号公報、特開2001-70788号公報などに開示されている。

【0005】 すなわち、プロパンまたはイソブタンを気相接触酸化または気相接触アンモ酸化し、対応する不飽和カルボン酸または不飽和二トリルを製造するにあたり、ニオブとアンチモンを含有する触媒が有効であり、従来から多くの研究がなされてきた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記の公報などに開示された酸化物調製法により得られた触媒を、プロパンもしくはイソブタンの気相接触酸化または気相接触アンモ酸化反応に用いるとき、未だ目的物の選択率は不十分であった。特に、流動床反応に好適な担持触媒は、目的物の選択率が低下しがちである。その反応性能が不十分である原因として、原料調合工程におけるニオブ化合物およびアンチモン化合物の取り扱い方法が困難であることが挙げられる。

【0007】 上記特開平11-253801号公報、特開2000-37623号公報には、シュウ酸とニオブ

10

20

30

40

50

化合物を含み、シュウ酸／ニオブのモル比を2～4に調整したニオブ含有液を用いる手法が記載されており収率の向上の成果を上げてはいるが、アンチモン原料液については格別な工夫が成されておらず、また、その他の公報においても、アンチモンの原料液の調製法については格別な開示はない。

【0008】以上の点から、目的物の選択率が高い、気相接触酸化または気相接触アンモ酸化用のニオブーアンチモン含有酸化物触媒を製造する手法の確立が切望されていた。

【0009】本発明の第1の目的は、目的物の選択率が高い、不飽和酸または不飽和二トリルの製造に用いる、酸化物触媒の製造方法であって、ニオブを用いてアンチモンを溶解する新規な原料調合方法を提供することである。

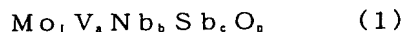
【0010】本発明の第2の目的は、上記の製造方法により得られる酸化物触媒を用いて、プロパンまたはイソブタンを気相接触酸化または気相接触アンモ酸化反応させ、対応する不飽和酸または不飽和二トリルを製造する方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化または気相接触アンモ酸化反応に用いる触媒の製造方法について鋭意検討した結果、原料を調合する工程において、Nb化合物、Sb化合物、ジカルボン酸化合物および過酸化水素から得られる混合液を、Nb及びSbの原料液の少なくとも一部として使用して調製した触媒を用いることにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明をなすに至った。

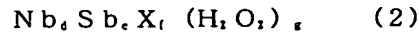
【0012】即ち、本発明は、次の態様からなるものである。

【1】プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応に用いる酸化物触媒の製造方法であって、下記の一般組成式(1)で表される成分組成となるように原料を調合する工程において、Nb化合物、Sb化合物、ジカルボン酸化合物および過酸化水素から得られる混合液を、Nb及びSbの原料液の少なくとも一部として用いることを特徴とする酸化物触媒の製造方法。



(式(1)中、a、b、c、nはモリブデン1原子当たりの原子比を表し、aは $0.01 \leq a \leq 1$ 、bは $0.01 \leq b \leq 1$ 、cは $0.01 \leq c \leq 1$ 、aとcの比は $0.01 \leq a/c < 1$ そしてnは構成金属の原子価および原子比によって決まる数である。)

【0013】【2】前記混合液に用いるNb、Sb、ジカルボン酸、過酸化水素のモル比が下記の一般組成式(2)で表されることを特徴とする上記【1】に記載の酸化物触媒の製造方法。



(式(2)中、Xはジカルボン酸を表す。d、e、f、gはモリブデン1モル当たりのモル比を表し、dは $0 < d \leq b$ 、eは $0 < e < c$ 、dとeの比は $0 < e/d \leq 5$ 、dとfの比は $1 \leq f/d \leq 10$ 、dとgの比は $0.5 \leq g/d \leq 20$ 、により決まる数である。)

【0014】【3】前記Sb化合物が、Sb酸化物である上記【1】または【2】に記載の酸化物触媒の製造方法。

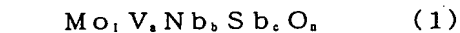
10 【0015】【4】前記ジカルボン酸がシュウ酸である上記【1】～【3】のいずれかに記載の酸化物触媒の製造方法。

【0016】【5】前記酸化物触媒が、前記一般組成式(1)で表される触媒構成元素酸化物とこれを担持するシリカとからなるものであって、該シリカの含有割合が、該触媒構成元素酸化物とシリカとの全重量に対し、SiO<sub>2</sub>換算で20～60wt%である上記【1】～【4】に記載の酸化物触媒の製造方法。

【0017】【6】上記【1】～【5】のいずれかに記載の酸化物触媒の製造方法により製造した、プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応に用いる酸化物触媒。

【0018】【7】プロパンまたはイソブタンを気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応させて、対応する不飽和酸または不飽和二トリルを製造する方法において、上記【6】に記載の酸化物触媒を用いる不飽和酸または不飽和二トリルの製造方法。

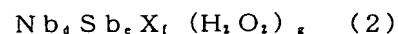
【0019】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の製造方法により得られる触媒は下記の一般組成式(1)で示される酸化物触媒である。



(a、b、c、nはモリブデン1原子当たりの原子比を表し、aは $0.01 \leq a \leq 1$ 、bは $0.01 \leq b \leq 1$ 、cは $0.01 \leq c \leq 1$ 、aとcの比は $0.01 \leq a/c < 1$ そしてnは構成金属の原子価および原子比によって決まる数である。)

また、モリブデン1原子当たりの原子比a、b、cは、それぞれ、0.1～0.4、0.01～0.2、0.1～0.5が好ましい。

40 【0020】本発明の製造方法に用いるNb化合物、Sb化合物、ジカルボン酸化合物および過酸化水素を用いて得られる混合液は、下記の一般組成式(2)で表されるものが好ましい。



(式(2)中、Xはジカルボン酸を表す。d、e、f、gはモリブデン1モル当たりのモル比を表し、dは $0 < d \leq b$ 、eは $0 < e < c$ 、dとeの比は $0 < e/d \leq 5$ 、dとfの比は $1 \leq f/d \leq 10$ 、dとgの比は $0.5 \leq g/d \leq 20$ 、により決まる数である。)

50 また、モリブデン1モル当たりのモル比d、e/d、f

／d、g／dは、それぞれ、0.005～1、0.01～2、1～4、1～10が好ましい。

【0021】本発明の製造方法により得られる酸化物触媒は、シリカ担持触媒であることが好ましい。酸化物触媒がシリカ担持触媒の場合、高い機械的強度を有するので、流動床反応器を用いた気相接触酸化反応または気相接触アンモ酸化反応に好適である。シリカ担体の含有量は、触媒構成元素の酸化物とシリカ担体とから成るシリカ担持酸化物触媒の全重量に対して、 $\text{SiO}_2$ 換算で20～60wt％であることが好ましく、より好ましくは25～55wt％である。

【0022】本発明の酸化物触媒の製造方法は、一般的な方法で調製することができる。例えば、(I)原料を調合する工程、(II)工程(I)で得られた原料調合液を乾燥し、触媒前駆体を得る工程、(III)工程(II)で得られた触媒前駆体を焼成する工程の3つの工程を経て製造することができる。

【0023】本明細書における「調合」とは、水性溶媒に、触媒構成元素の原料を溶解または分散させることである。本明細書における「原料」とは、工程(I)で用いるものである。本発明の調製方法で用いる金属の原料は特に限定されないが、例えば、下記の化合物を用いることができる。

【0024】Mo及びVの原料としては、それぞれ、ヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ とメタバナジン酸アンモニウム $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ を好適に用いることができる。

【0025】Nbの原料としては、ニオブ酸、ニオブの無機酸塩およびニオブの有機酸塩を用いることができるが、特にニオブ酸が好ましい。ニオブ酸は $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表され、ニオブ水酸化物または酸化ニオブ水和物とも称される。更にジカルボン酸／ニオブのモル比が1～4のNb原料液として用いることが好ましい。ジカルボン酸としてはシュウ酸を用いることが好ましい。

【0026】Sbの原料としては、Sb酸化物を用いることが好ましく、特に三酸化二アンチモン $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ が好ましい。シリカの原料としてはシリカゾルを用いることが好ましい。

【0027】以下に、工程(I)～(III)からなる本発明の好ましい触媒調製例を説明する。

＜工程(I)：原料を調合する工程＞先に述べた原料を用い、原料調合液を得る。以下に一例を示す。ヘプタモリブデン酸アンモニウム、三酸化二アンチモンを水に添加し、80℃以上に加熱攪拌して混合液を得る。次いで、攪拌しながら混合液に過酸化水素を少量ずつ添加し、所定量の過酸化水素を添加後、約30分以内に透明な溶液を得る。この時、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sb}$ (モル比)は0～20、特に、1～10が好ましい。更に、得られた溶液にメタバナジン酸アンモニウムを添加し、Mo-V-Sb含有混合液(A)を得る。

【0028】ニオブ酸とシュウ酸を水中で加熱攪拌して混合液(B<sub>0</sub>)を調製する。混合液(B<sub>0</sub>)は前記特開平11-253801号公報に教示されている方法で得られるニオブ含有液を用いることができる。更に、混合液(B<sub>0</sub>)の少なくとも一部に、過酸化水素、三酸化二アンチモンを添加し、混合液(B)を調製する。この時、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Nb}$ (モル比)は0.5～20、特に、1～10が好ましく、 $\text{Sb}/\text{Nb}$ (モル比)は0～5、特に0.01～2が好ましい。混合液(B)にはシュウ酸を加えることもできる。

【0029】目的とする組成に合わせて、混合液(A)、混合液(B)、混合液(B<sub>0</sub>)を好適に混合して、原料調合液を得る。本発明のアンモ酸化用触媒がシリカ担持触媒の場合、シリカゾルを含むように原料調合液が調製される。シリカゾルは適宜の量を添加することができる。

【0030】＜工程(II)乾燥工程＞工程(I)で得られた原料調合液を噴霧乾燥法によって乾燥させて乾燥粉体を得る。噴霧乾燥法における噴霧手段としては遠心方式、二流体ノズル方式または高压ノズル方式を採用することができる。乾燥熱源としては、スチーム、電気ヒーターなどによって加熱された空気を用いることができる。熱風の乾燥機入口温度は150～300℃とすることが好ましい。

【0031】＜工程(III)：焼成工程＞乾燥工程で得られた乾燥粉体を焼成することによって酸化物触媒を得る。焼成は窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスなどの実質的に酸素を含まない不活性ガス雰囲気下、好ましくは、不活性ガスを流通させながら、500～800℃、好ましくは600～700℃で実施する。焼成時間は0.5～20時間、好ましくは1～8時間である。焼成は、回転炉、トンネル炉、管状炉、流動焼成炉等を用いて行うことができ、焼成を反復して行うこともできる。また、焼成工程の前に、乾燥粉体を大気雰囲気下または空気流通下で200～400℃、1～5時間で前焼成することも好ましい。

【0032】このようにして製造された酸化物触媒の存在下、プロパンまたはイソブタンを気相接触酸化または気相接触アンモ酸化反応させて、対応する不飽和酸または不飽和ニトリルを製造する。プロパン、イソブタン及びアンモニアの供給原料は必ずしも高純度である必要はなく、工業グレードのガスを使用することができる。

【0033】供給酸素源としては、空気、酸素を富化した空気または純酸素を用いることができる。更に、希釈ガスとしては、ヘリウム、アルゴン、炭酸ガス、水蒸気、窒素などを供給してもよい。

【0034】以下に、プロパン又はイソブタンの気相接触酸化反応及び気相アンモ酸化反応における好適な反応条件を示す。

50 (プロパンまたはイソブタンの気相接触酸化反応の条

件) 反応器に供給する酸素のプロパンまたはイソブタンに対するモル比は0.1~6、好ましくは0.5~4である。反応温度は300℃~500℃、好ましくは350℃~450℃である。反応圧力は $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$  Pa、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$  Paである。接触時間は0.1~10 (sec·g/cc)、好ましくは0.5~5 (sec·g/cc) である。本発明において、接触時間は次式で決定される。

$$\text{接触時間 (sec} \cdot \text{g/cc)} = (W/F) \times 273 / (273 + T)$$

ここで

W=充填触媒量 (g)

F=標準状態 (0℃、 $1.013 \times 10^5$  Pa) での原料混合ガス流量 (Ncc/sec)

T=反応温度 (℃)

である。

【0035】 (プロパンまたはイソブタンの気相接触アンモ酸化反応の条件) 反応器に供給する酸素のプロパンまたはイソブタンに対するモル比は0.1~6、好ましくは0.5~4である。反応器に供給するアンモニアのプロパンまたはイソブタンに対するモル比は0.3~1.5、好ましくは0.8~1.0である。反応温度は350℃~500℃、好ましくは380℃~470℃である。反応圧力は $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$  Pa、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$  Paである。接触時間は0.1~10 (sec·g/cc)、好ましくは0.5~5 (sec·g/cc) である。

【0036】 反応方式としては、固定床、流動床、移動床など従来の方式を採用できるが、反応熱の除去が容易な流動床反応器が好ましい。また、本発明の反応は、単流式であってもリサイクル式であってもよい。

【0037】

【発明の実施の形態】 以下に本発明の製造方法により得られた酸化物触媒について、触媒の調製実施例およびプロパンの気相接触アンモ酸化反応によるアクリロニトリルの製造実施例を用いて説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれら実施例に限定されるものではない。

【0038】 プロパンのアンモ酸化反応の成績は反応ガスを分析した結果を基に、次式で定義されるプロパン転化率およびアクリロニトリル選択率を指標として評価した。

$$\text{プロパン転化率 (\%)} = \{(\text{反応したプロパンのモル数}) / (\text{供給したプロパンのモル数})\} \times 100$$

$$\text{アクリロニトリル選択率 (\%)} = \{(\text{生成したアクリロニトリルのモル数}) / (\text{反応したプロパンのモル数})\} \times 100$$

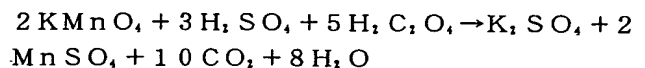
$$\text{プロパン転化率 (\%)} = \{(\text{反応したプロパンのモル数}) / (\text{供給したプロパンのモル数})\} \times 100$$

【0039】 (ニオブ混合液の調製) 特開平11-253801号公報記載の方法に倣って、以下の方法でニオブ混合液を調製した。水8562gにNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として8

0.2wt%を含有するニオブ酸1188gとシュウ酸二水和物 [H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O] 4492gを混合した。仕込みのシュウ酸/ニオブのモル比は5.05、仕込みのニオブ濃度は0.503 (mol-Nb/Kg-液) である。この液を95℃で1時間加熱攪拌することによって、ニオブが溶解した水溶液を得た。この水溶液を静置、氷冷後、固体を吸引濾過によって濾別し、均一なニオブ混合液を得た。このニオブ混合液のシュウ酸/ニオブのモル比は下記の分析により2.36であった。

10 【0040】 るつばにこのニオブ混合液10gを精秤し、95℃で一夜乾燥後、600℃で1時間熱処理し、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.8546gを得た。この結果から、ニオブ濃度は0.643 (mol-Nb/Kg-液) であった。

【0041】 300mlのガラスビーカーにこのニオブ混合液3gを精秤し、約80℃の熱水200mlを加え、続いて1:1硫酸10mlを加えた。得られた溶液をホットスターラー上で液温70℃に保ちながら、攪拌下、1/4規定KMnO<sub>4</sub>を用いて滴定した。KMnO<sub>4</sub>によるかすかな淡桃色が約30秒以上続く点を終点とした。シュウ酸の濃度は、滴定量から次式に従って計算した結果、1.517 (mol-シュウ酸/Kg) であった。



得られたニオブ混合液は、下記の触媒調製のニオブ混合液 (B<sub>0</sub>) として用いた。

【0042】

【実施例1】 (触媒の調製) 仕込み組成式がMo<sub>0.1</sub>V<sub>0.11</sub>Nb<sub>0.11</sub>Sb<sub>0.11</sub>O<sub>5</sub>/45.0wt%-SiO<sub>2</sub>で示される酸化物触媒を次のようにして製造した。水3340gにヘプタモリブデン酸アンモニウム [(NH<sub>4</sub>)<sub>7</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O] を666.7g、三酸化ニアンチモン [Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] を110.1g加え、攪拌しながら90℃に加熱して混合液とした。得られた混合液に、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>として30wt%を含有する過酸化水素水171.2gを攪拌しながら少量ずつ添加し、約30分後に透明な溶液を得た。更に、その溶液にメタバナジン酸アンモニウム [NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>] を92.8gを添加し、混合液A-1を得た。

【0043】 Nb<sub>0.11</sub>Sb<sub>0.11</sub>X<sub>0.11</sub>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>0.11</sub> (式中Xはジカルボン酸を表す) の組成式で表される混合液B-1を次のようにして製造した。ニオブ混合液

(B<sub>0</sub>) 646.0gに、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>として30wt%を含有する過酸化水素水を162.7g添加し、さらに少量ずつ三酸化ニアンチモン [Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] を44.0g加え、室温で10分間攪拌混合し、三酸化ニアンチモンを溶解して、混合液B-1を調製した。

【0044】 得られた混合液A-1を70℃に冷却した後、SiO<sub>2</sub>として30.6wt%を含有するシリカ

ソル2206gを添加し、次に混合液B-1を添加して原料調合液を得た。得られた原料調合液を、遠心式噴霧乾燥器に供給して乾燥し、微小球状の乾燥粉体を得た。乾燥機の入口温度は210℃、そして出口温度は120℃であった。

【0045】得られた乾燥粉体480gを直径3インチのSUS製焼成管に充填し、5.0NL/minの窒素ガス流通下、管を回転させながら、640℃で2時間焼成して触媒を得た。

【0046】（プロパンのアンモ酸化反応）内径25mmのバイコールガラス流動床型反応管に調製して得られた上記触媒を45g充填し、反応温度440℃、反応圧力常圧下にプロパン：アンモニア：酸素：ヘリウム＝1：0.6：1.5：5.6のモル比の混合ガスを接触時間3.0(sec・g/cc)で供給した。得られた結果を表1に示す。

【0047】

【比較例1】（触媒の調製）仕込み組成式が $M_{0.1}V_{0.11}Nb_{0.11}Sb_{0.11}O_2/45.0wt\%-SiO_2$ で示される酸化物触媒を次のようにして製造した。水3340gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O]$ を666.7g、三酸化ニアンチモン $[Sb_2O_3]$ を154.1g加え、攪拌しながら90℃に加熱して混合液とした。得られた混合液に、 $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水239.7gを攪拌しながら少量ずつ添加し、約30分後に透明な溶液を得た。更に、その溶液にメタバナジン酸アンモニウム $[NH_4VO_3]$ を92.8gを添加し、混合液A-2を得た。

【0048】ニオブ混合液(B<sub>0</sub>)646.0gに、 $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水を94.2g添加し、室温で10分間攪拌混合して、混合液B-2を調製した。得られた混合液A-2を70℃に冷却した後に $SiO_2$ として30.6wt%を含有するシリカソル2206gを添加し、次に混合液B-2を添加して原料調合液を得た。原料調合液の調製以外は実施例1と同様に行い触媒を得た。

【0049】（プロパンのアンモ酸化反応）得られた触媒を用いて、実施例1と同じ条件でプロパンのアンモ酸化反応を行った。結果を表1に示す。

【0050】

【比較例2】（触媒の調製）仕込み組成式が $M_{0.1}V_{0.11}Nb_{0.11}Sb_{0.11}O_2/45.0wt\%-SiO_2$ で示される酸化物触媒を次のようにして製造した。実施例1における混合液B-1の代わりに、ニオブ混合液(B<sub>0</sub>)646.0gに、少量ずつ三酸化ニアンチモン $[Sb_2O_3]$ を44.0g加え、室温で2時間攪拌混合して調製した混合液を用いた他は実施例1と同様に行い触媒を得た。

【0051】（プロパンのアンモ酸化反応）得られた触

媒を用いて、実施例1と同じ条件でプロパンのアンモ酸化反応を行った。結果を表1に示す。

【0052】

【比較例3】（触媒の調製）仕込み組成式が $M_{0.1}V_{0.11}Nb_{0.11}Sb_{0.11}O_2/45.0wt\%-SiO_2$ で示される酸化物触媒を次のようにして製造した。実施例1における混合液B-1の代わりに、 $Nb_2O_5$ として10wt%を含有する五酸化ニオブソル552.1gに、 $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水を162.7g添加し、さらに少量ずつ三酸化ニアンチモン $[Sb_2O_3]$ を44.0g加え、室温で2時間攪拌混合し調製した混合液を用いた他は実施例1と同様に行い触媒を得た。

【0053】（プロパンのアンモ酸化反応）得られた触媒を用いて、実施例1と同じ条件でプロパンのアンモ酸化反応を行った。結果を表1に示す。

【0054】

【実施例2】（触媒の調製）仕込み組成式が $M_{0.1}V_{0.11}Nb_{0.11}Sb_{0.11}O_2/45.0wt\%-SiO_2$ で示される酸化物触媒を次のようにして製造した。水3340gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O]$ を666.7g、メタバナジン酸アンモニウム $[NH_4VO_3]$ を92.8g、三酸化ニアンチモン $[Sb_2O_3]$ を110.1g加え、攪拌しながら90℃で2時間30分間加熱して混合液A-5を得た。

【0055】得られた混合液A-5を70℃に冷却した後に $SiO_2$ として30.6wt%を含有するシリカソル2206gを添加した。更に、 $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水171.2gを添加し、30℃で1時間攪拌を続けた。実施例1における、シリカソルを添加した混合液A-1に代えて、上記のシリカソルを添加した混合液A-5を用いた以外は、実施例1と同様に行い触媒を得た。

【0056】（プロパンのアンモ酸化反応）得られた触媒を用いて、実施例1と同じ条件でプロパンのアンモ酸化反応を行った。結果を表1に示す。

【0057】

【比較例4】（触媒の調製）仕込み組成式が $M_{0.1}V_{0.11}Nb_{0.11}Sb_{0.11}O_2/45.0wt\%-SiO_2$ で示される酸化物触媒を次のようにして製造した。水3340gにヘプタモリブデン酸アンモニウム $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O]$ を666.7g、メタバナジン酸アンモニウム $[NH_4VO_3]$ を92.8g、三酸化ニアンチモン $[Sb_2O_3]$ を154.1g加え、攪拌しながら90℃で2時間30分間加熱し、混合液A-6を得た。

【0058】ニオブ混合液(B<sub>0</sub>)646.0gに、 $H_2O_2$ として30wt%を含有する過酸化水素水を94.2g添加し、室温で10分間攪拌混合して、混合液B-6を調製した。得られた混合液A-6を70℃に冷却し

た後に $\text{SiO}_2$ として30.6wt%を含有するシリカ  
 ソル2206gを添加した。更に、 $\text{H}_2\text{O}_2$ として30wt  
 %を含有する過酸化水素水239.7gを添加し、3  
 0℃で1時間攪拌を続けた後、混合液B-6を添加して  
 原料調合液を得た。原料調合液の調製以外は、実施例2  
 と同様に行い触媒を得た。

表1

触媒製造例	混合液Bの成分				反応成績	
	Nb	Sb	ジカルボン酸	$\text{H}_2\text{O}_2$	プロパン転化率	AN選択率
実施例1	○	○	○	○	50.5%	87.5%
比較例1	○	×	○	○	49.6%	65.6%
比較例2	○	○	○	×	50.0%	85.3%
比較例3	○	○	×	○	28.5%	38.5%
実施例2	○	○	○	○	48.1%	67.0%
比較例4	○	×	○	○	48.4%	84.7%

【0059】（プロパンのアンモ酸化反応）得られた触  
 媒を用いて、実施例1と同じ条件でプロパンのアンモ酸  
 化反応を行った。結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

【0061】

【発明の効果】本発明の触媒製造方法により、Sb原料  
 を容易に溶解することが出来る。また、本発明の触媒製

造方法によって得られた触媒を用いることによって、プ  
 ロパン又はイソブタンから高い選択率で不飽和ニトリル  
 を製造することが出来る。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA02 AA03 AA08 BA02A  
 BA02B BB06A BB06B BC26A  
 BC26B BC54A BC54B BC55A  
 BC55B BC59A BC59B BD05A  
 BD05B CB53 DA05 FB06  
 FB09  
 4H006 AA02 AA05 AC54 BA12 BA13  
 BA14 BA30 BE14 BE30 QN24  
 4H039 CA70 CL50